

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. November 2003 (27.11.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/097525 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 7/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04970

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2003 (13.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 21 802.1 15. Mai 2002 (15.05.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WALSDORFF,

Christian [DE/DE]; Lutherstr. 1, 67059 Ludwigshafen (DE). FIENE, Martin [DE/DE]; Ahornweg 10, 67150 Niederkirchen (DE). WEBER, Markus [DE/DE]; Mundenheimerstr. 158, 67061 Ludwigshafen (DE). STRÖFER, Eckhard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, 67317 Altleinungen (DE).

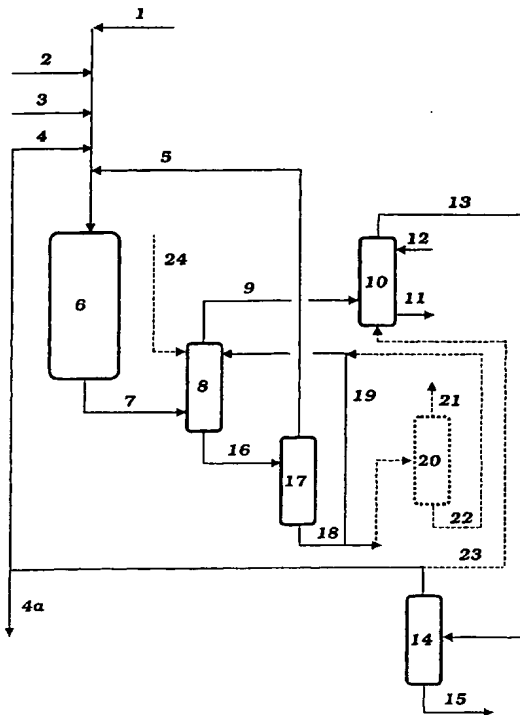
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHODS FOR PRODUCING CHLORINE FROM HYDROGEN CHLORIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLOR AUS CHLORWASSERSTOFF



(57) Abstract: The invention relates to methods for continuously producing chlorine by reacting hydrogen chloride with oxygen in the presence of a heterogeneous catalyst. To this end, the reaction of hydrogen chloride is limited to a level ranging from 15 to 90 % with a single pass through the reactor.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, indem man den Umsatz von Chlorwasserstoff bei einfachem Reaktordurchgang auf 15 bis 90 % begrenzt.

WO 03/097525 A1



RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators bei begrenztem Chlorwasserstoff-Umsatz.

10

Die katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, ist als Deacon-Prozess bekannt.

Aus der GB-A-1,046,313 sind Katalysatoren für den Deacon-Prozess
15 bekannt, die eine Rutheniumverbindung auf einer Trägerverbindung enthalten. Es wird beschrieben, dass mit solchen Katalysatoren das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion bei relativ niedrigen Temperaturen erreicht werden kann. Es wird weiterhin die Herstellung von Chlor unter Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle beschrieben, wobei das Reaktionsgemisch im einfachen
20 Durchgang über den Katalysator geleitet und anschließend aufgearbeitet wird. Ein Nachteil dieses Verfahrens sind die im einfachen Durchgang maximal zu erzielenden relativ geringen Gesamtausbeuten an Chlor bezogen auf Chlorwasserstoff und die
25 hohen Abgasströme bei Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle, die auch eine Rückführung des nicht umgesetzten Sauerstoffs erschweren.

Aus der EP-A-233 773 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor
30 nach dem Deacon-Prozess unter Verwendung eines chromoxidhaltigen Katalysators bekannt. Bei diesem Verfahren wird im einfachen Durchgang nicht umgesetzter Chlorwasserstoff als verdünnte Salzsäure aufgenommen und aus dem Prozess ausgeschleust. Der im einfachen Durchgang nicht umgesetzte Sauerstoff wird nach Abtrennung eines Purge-Stroms in den Reaktor zurückgeführt. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der Anfall erheblicher Mengen an verdünnter Salzsäure, die für die Chlorproduktion verloren sind.

Aus der EP-A-1 099 666 ist ein Verfahren zur Herstellung von
40 Chlor nach dem Deacon-Prozess bekannt, bei dem Chlorwasserstoff aus dem Produktgasstrom zunächst als wässrige Salzsäure abgetrennt und anschließend nach destillativer Abtrennung aus der Salzsäure wieder in den Reaktionsteil zurückgeführt wird. Durch eine geschickte Wahl der Destillationsbedingungen und Verwendung
45 einer zweiten Destillationskolonne kann der Chlorwasserstoff sogar vollständig aus der Salzsäure zurückgewonnen werden, so

2

dass praktisch überhaupt keine Salzsäure als Nebenprodukt anfällt.

Allerdings deaktivieren die Katalysatoren in den zuvor genannten 5 Verfahren rasch, da diese bei hohen Umsätzen betrieben werden.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuweichen.

- 10 Demgemäß wurde ein neues und verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man den Umsatz von Chlorwasserstoff bei einfachem Reaktordurchgang auf 15 15 bis 90 % begrenzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie folgt durchgeführt werden:

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich als Fließ- oder Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an Heterogenkatalysatoren bei Reaktortemperaturen von 180 bis 25 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C, besonders bevorzugt 220 bis 350°C und einem Druck von 1 bis 20 bar, bevorzugt 1,1 bis 10 bar, besonders bevorzugt 1,2 bis 5 bar und insbesondere 1,5 bis 3 bar durchgeführt werden.
- 30 Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, also 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 in Reihe geschaltete Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner 35 Reaktoren kann auch in einem Reaktor zusammengeführt werden.

- Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass man eine 40 strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial 45 erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysa-

torformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußeren Abmessungen haben.

Als Katalysatorformkörper eignen sich in der Regel beliebige
5 Formen, bevorzugt Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt Ringe, Zylinder oder Sternstränge.

Als Heterogenkatalysatoren eignen sich gegebenenfalls dotierte
10 Rutheniumkatalysatoren oder Kupferkatalysatoren auf Trägermaterialien, bevorzugt dotierte Rutheniumkatalysatoren. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Aluminiumoxid oder deren
15 Gemische, besonders bevorzugt γ -, δ - oder α -Aluminiumoxid oder deren Gemische.

Die Kupfer- und bevorzugt die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit
20 wässrigen Lösungen von CuCl_2 bzw. RuCl_3 und gegebenenfalls eines Promotors zur Dotierung, bevorzugt in Form ihrer Chloride, erhalten werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

25 Zur Dotierung eignen sich Promotoren wie beispielsweise Alkali wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkali wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium,, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerden
30 wie beispielsweise Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer oder deren Gemische.

Die Formkörper können anschließend bei Temperaturen von 100 bis
35 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Die Trocknung kann ein- oder mehrstufig bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Trocknung zweistufig durchgeführt, beispielsweise werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und
40 anschließend bei 200 bis 400°C calciniert.

Beim Einsatz von Rutheniumträgerkatalysatoren sollte der Sauerstoff bevorzugt in unterstöchiometrischen, stöchiometrischen oder
45 geringfügig überstöchiometrischen Mengen und beim Einsatz von

4

Kupferträgerkatalysatoren in einem stöchiometrischen Überschuss im Reaktor vorhanden sein.

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann auf 5 15 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 80 %, besonders bevorzugt 25 bis 70 %, insbesondere 30 bis 60 % begrenzt werden. Im einfachen Durchgang durch den Reaktor nicht umgesetzter Chlorwasserstoff kann nach Abtrennung teilweise oder komplett in den Reaktions-
10 teil zurückgeführt werden. Das Verhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff (O₂) am Reaktoreintritt liegt in der Regel zwischen 1:1 und 20:1, bevorzugt 2:1 und 8:1, besonders bevorzugt 3:1 und 5:1.

Die sukzessive Katalysatordeaktivierung kann durch Erhöhung des 15 zurückgeführten Chlorwasserstoffanteils (Erhöhung des Kreislaufverhältnisses) verringert werden (Katalysatorlaufzeitverlängerung).

Ein beispielhafter Aufbau des erfindungsgemäßen Verfahrens ist 20 in Fig. 1 gezeigt und in der nachfolgenden Legende beschrieben:

Legende:

1. Stickstoff. Nur zum Anfahren, Abfahren oder zum Inertisieren
25 des Verfahrens
2. Sauerstoff
3. Chlorwasserstoff
4. Kreisgas (im wesentlichen Sauerstoff)
- 4a. Purgestrom aus dem Kreisgas
- 30 5. Chlorwasserstoff
6. Reaktor (vorzugsweise Rohrbündel ein oder mehrstufig, eventuell auch mit Zwischeneinspeisung von Sauerstoff)
7. Gasförmige Produktmischung (Im wesentlichen Chlor, Wasserdampf, Sauerstoff und Chlorwasserstoff)
- 35 8. Trennstufe zur Abtrennung von Chlorwasserstoff und Wasser nach beliebiger dem Fachmann geläufiger Methode (vorzugsweise Waschturm, eventuell mit Kühler)
9. Gewaschenes Produktgas (im wesentlichen Chlor, Sauerstoff, Restgehalt Wasser und eventuell geringe Mengen Chlorwasserstoff)
- 40 10. Trocknung (vorzugsweise Trockenturm, eventuell mehrstufig und mit Wärmetauschern zur Kühlung)
11. Verdünnte Schwefelsäure (kann optional nach Aufkonzentration in den Prozess zurückgeführt werden.)
- 45 12. Konzentrierte Schwefelsäure
13. Im wesentlichen Sauerstoff und Chlor
14. Chlor-Kondensationsstufe

5

15. Chlor flüssig (optional zur weiteren Destillation)
16. Salzsäure
17. Salzsäuredestillation
18. Verdünnte Salzsäure (Azeotropzusammensetzung)
- 5 19. Verdünnte Salzsäure (Teilstrom)
20. Optionale Tiefdruckdestillation der verdünnten Salzsäure
21. Wasserdampf
22. Verdünnte Salzsäure
23. Teilstrom: Kreisgas (im wesentlichen Sauerstoff) zum Aus-
- 10 treiben von Chlor aus der Schwefelsäure
24. Optional: Wasser

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor durch
5 Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man den Umsatz von Chlorwasserstoff bei einfachem Reaktordurchgang auf 15 bis 90 % begrenzt.
- 10 2. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den nicht umgesetzten Chlorwasserstoff teilweise oder komplett zurückführt.
- 15 3. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Chlorwasserstoff-Umsatz bei einfachem Durchgang auf 20 bis 80 % begrenzt.
- 20 4. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Chlorwasserstoff-Umsatz bei einfachem Durchgang auf 25 bis 70 % begrenzt.
- 25 5. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Chlorwasserstoff-Umsatz bei einfachem Durchgang auf 30 bis 60 % begrenzt.
- 30 6. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Heterogenkatalysator einen gegebenenfalls dotierten Rutheniumträgerkatalysator einsetzt.
- 35 7. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Anteil von zurückgeführtem Chlorwasserstoff während der Katalysatorlaufzeit sukzessive erhöht.
- 40 8. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit 2 bis 10 in Reihe geschalteten Reaktoren durchführt.

7

9. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Chlor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Sauerstoffzufuhr über mehrere Reaktoren verteilt.

5

10

15

20

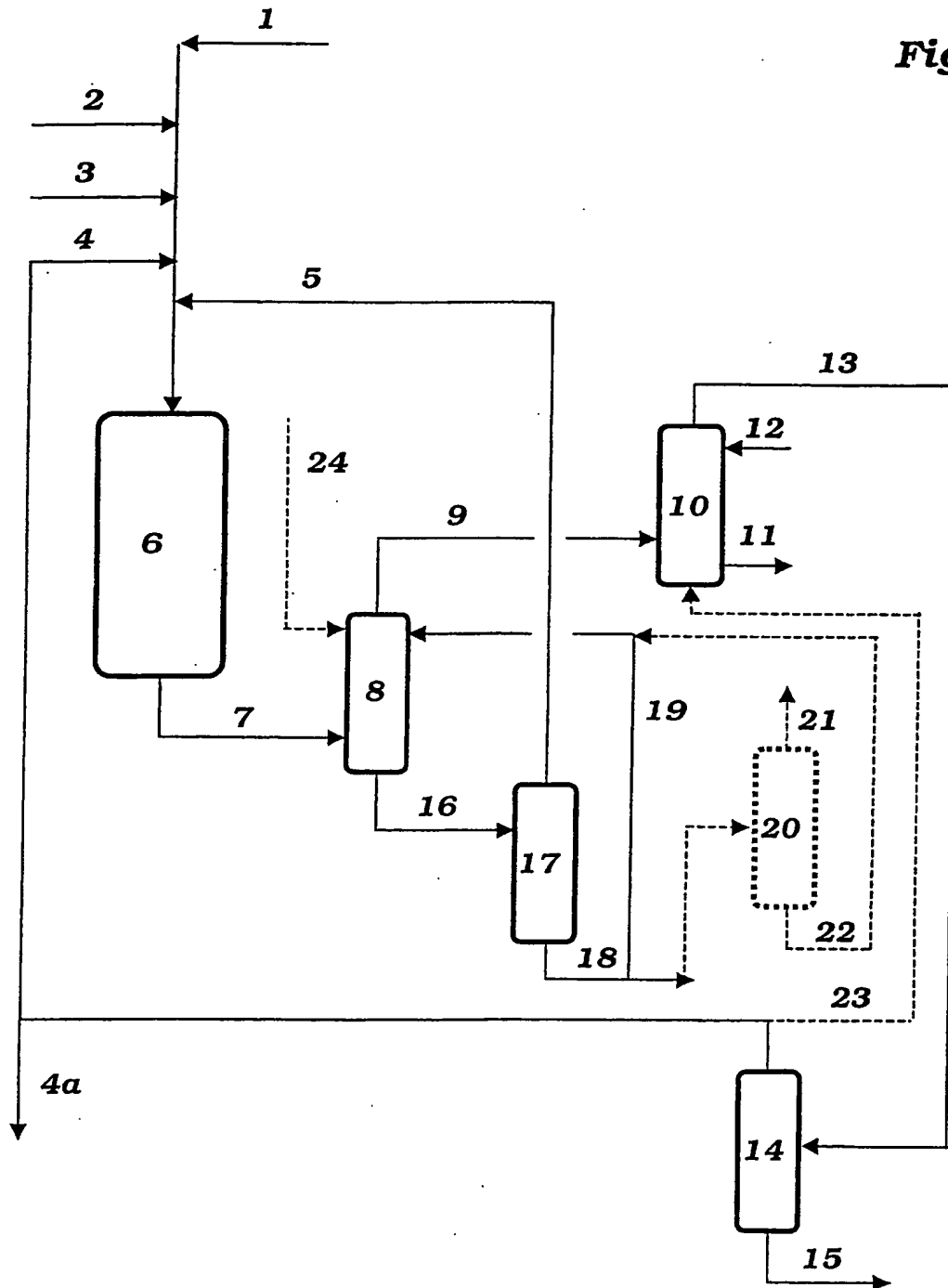
25

30

35

40

45

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/04970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C01B7/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C01B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 542 961 A (CHERNAVSKY ALEXANDER J ET AL) 20 February 1951 (1951-02-20) column 7, line 55 -column 8, line 22 figure	1-5
X	US 5 639 436 A (BENSON SIDNEY W ET AL) 17 June 1997 (1997-06-17) column 1, line 34 -column 2, line 4 column 2, line 34 - line 47 column 3, line 1 -column 4, line 22 figure 3	1-5,8,9
X	US 3 201 201 A (DIJK CHRISTIAAN P VAN ET AL) 17 August 1965 (1965-08-17) column 6, line 4 - line 14 figure	1-4
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 August 2003		Date of mailing of the international search report 16/09/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Harf-Bapin, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 03/04970

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 046 313 A (SHELL INT RESEARCH) 19 October 1966 (1966-10-19) cited in the application page 2, line 26 - line 62 -----	1,3-6
X	US 4 828 815 A (KIYOURA TADAMITSU ET AL) 9 May 1989 (1989-05-09) column 2, line 8 - line 20 -----	1,3-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP 03/04970

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2542961	A	20-02-1951	NONE	
US 5639436	A	17-06-1997	AU 7249096 A	09-04-1997
			CA 2232598 A1	27-03-1997
			DE 69612009 D1	12-04-2001
			DE 69612009 T2	25-10-2001
			EP 0851834 A1	08-07-1998
			ES 2157010 T3	01-08-2001
			JP 11511433 T	05-10-1999
			NO 981288 A	20-05-1998
			PL 325836 A1	03-08-1998
			PT 851834 T	30-08-2001
			WO 9711026 A1	27-03-1997
US 3201201	A	17-08-1965	NL 6409278 A	14-02-1966
			DE 1467121 A1	23-01-1969
			FR 1414844 A	22-10-1965
			GB 1071472 A	07-06-1967
			NL 134068 C	
GB 1046313	A	19-10-1966	NL 6404460 A	25-10-1965
			BE 662847 A	21-10-1965
			DE 1567788 A1	27-05-1970
			FR 1432983 A	25-03-1966
US 4828815	A	09-05-1989	JP 1851996 C	21-06-1994
			JP 5068401 B	28-09-1993
			JP 61275104 A	05-12-1986
			JP 1892503 C	26-12-1994
			JP 6015402 B	02-03-1994
			JP 62113701 A	25-05-1987
			JP 1698455 C	28-09-1992
			JP 3066241 B	16-10-1991
			JP 61136902 A	24-06-1986
			BR 8506017 A	19-08-1986
			CN 85109387 A ,B	10-06-1986
			DE 3583218 D1	18-07-1991
			EP 0184413 A2	11-06-1986
			KR 8905057 B1	09-12-1989
			US 5147624 A	15-09-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/04970

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C01B7/04		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C01B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 542 961 A (CHERNAVSKY ALEXANDER J ET AL) 20. Februar 1951 (1951-02-20) Spalte 7, Zeile 55 - Spalte 8, Zeile 22 Abbildung	1-5
X	US 5 639 436 A (BENSON SIDNEY W ET AL) 17. Juni 1997 (1997-06-17) Spalte 1, Zeile 34 - Spalte 2, Zeile 4 Spalte 2, Zeile 34 - Zeile 47 Spalte 3, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 22 Abbildung 3	1-5, 8, 9
X	US 3 201 201 A (DIJK CHRISTIAAN P VAN ET AL) 17. August 1965 (1965-08-17) Spalte 6, Zeile 4 - Zeile 14 Abbildung	1-4
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. August 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/09/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Harf-Bapin, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 03/04970

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 046 313 A (SHELL INT RESEARCH) 19. Oktober 1966 (1966-10-19) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 26 - Zeile 62 -----	1,3-6
X	US 4 828 815 A (KIYOURA TADAMITSU ET AL) 9. Mai 1989 (1989-05-09) Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 20 -----	1,3-5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

PCT/EP 03/04970

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2542961	A	20-02-1951	KEINE		
US 5639436	A	17-06-1997	AU	7249096 A	09-04-1997
			CA	2232598 A1	27-03-1997
			DE	69612009 D1	12-04-2001
			DE	69612009 T2	25-10-2001
			EP	0851834 A1	08-07-1998
			ES	2157010 T3	01-08-2001
			JP	11511433 T	05-10-1999
			NO	981288 A	20-05-1998
			PL	325836 A1	03-08-1998
			PT	851834 T	30-08-2001
			WO	9711026 A1	27-03-1997
US 3201201	A	17-08-1965	NL	6409278 A	14-02-1966
			DE	1467121 A1	23-01-1969
			FR	1414844 A	22-10-1965
			GB	1071472 A	07-06-1967
			NL	134068 C	
GB 1046313	A	19-10-1966	NL	6404460 A	25-10-1965
			BE	662847 A	21-10-1965
			DE	1567788 A1	27-05-1970
			FR	1432983 A	25-03-1966
US 4828815	A	09-05-1989	JP	1851996 C	21-06-1994
			JP	5068401 B	28-09-1993
			JP	61275104 A	05-12-1986
			JP	1892503 C	26-12-1994
			JP	6015402 B	02-03-1994
			JP	62113701 A	25-05-1987
			JP	1698455 C	28-09-1992
			JP	3066241 B	16-10-1991
			JP	61136902 A	24-06-1986
			BR	8506017 A	19-08-1986
			CN	85109387 A ,B	10-06-1986
			DE	3583218 D1	18-07-1991
			EP	0184413 A2	11-06-1986
			KR	8905057 B1	09-12-1989
			US	5147624 A	15-09-1992